

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



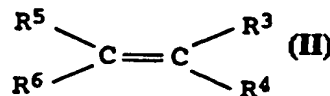
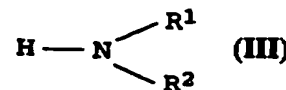
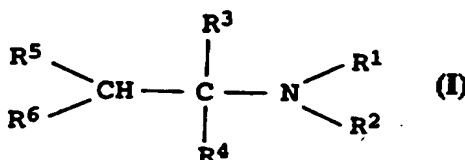
<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 209/60</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/07088</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Februar 1997 (27.02.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03634</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. August 1996 (19.08.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 30 177.3 17. August 1995 (17.08.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DINGERDISSEN, Uwe [DE/DE]; Linneweg 1, D-64342 Seeheim-Jugenheim (DE). KUMMER, Rudolf [DE/DE]; Kreuzstrasse 6, D-67227 Frankenthal (DE). STOPS, Peter [DE/DE]; Limburgstrasse 12, D-67122 Altrip (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). HERRMANN, Jürgen [DE/DE]; Marienwerderweg 6, D-68307 Mannheim (DE). ELLER, Karsten [DE/DE]; Deutsche Strasse 19, D-67059 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		
<p>(81) Bestimmungsstaaten: CZ, JP, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> </div>		

(54) Title: **METHOD OF PREPARING AMINES FROM OLEFINS OVER BORON β -ZEOLITES**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMINEN AUS OLEFINEN AN BOR-BETA-ZEOLITHEN**

(57) Abstract

Disclosed is a method of preparing amines of general formula (I), in which R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and R^6 are hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_2 - C_{20} alkenyl, C_2 - C_{20} alkynyl, C_3 - C_{20} cycloalkyl, C_4 - C_{20} alkylcycloalkyl, C_4 - C_{20} cycloalkylalkyl, aryl, C_7 - C_{20} alkylaryl or C_7 - C_{20} aralkyl, R^1 and R^2 together form a saturated or unsaturated C_3 - C_9 alkylene di-chain and R^3 or R^5 is C_{21} - C_{200} alkyl or C_{21} - C_{200} alkenyl or R^3 and R^5 together form a C_2 - C_{12} alkylene di-chain, by reacting olefins of general formula (II), in which R^3 , R^4 , R^5 and R^6 are as defined above, with ammonia or primary or secondary amines of general formula (III), in which R^1 and R^2 are as defined above, at temperatures of 200 to 350 °C and pressures of 100 to 300 bar in the presence of a zeolite catalyst, a boron β -zeolite being used as the catalyst.



(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Aminen der allgemeinen Formel (I), in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_2 - bis C_{20} -Alkynyl, C_3 - bis C_{20} -Cycloalkyl, C_4 - bis C_{20} -Alkyl-cycloalkyl, C_4 - bis C_{20} -Cycloalkyl-alkyl, Aryl, C_7 - bis C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, R^1 und R^2 gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte C_3 - bis C_9 -Alkylendikette und R^3 oder R^5 C_{21} - bis C_{200} -Alkyl, C_{21} - bis C_{200} -Alkenyl oder gemeinsam eine C_2 - bis C_{12} -Alkylendikette bedeuten, durch Umsetzung von Olefinen der allgemeinen Formel (II), in der R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die oben genannten Bedeutungen haben, mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen der allgemeinen Formel (III), in der R^1 und R^2 die oben genannten Bedeutungen haben, bei Temperaturen von 200 bis 350 °C und Drücken von 100 bis 300 bar in Gegenwart eines zeolithischen Katalysators, indem man als zeolithischen Katalysator Bor-BETA-Zeolithe einsetzt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Olefinen an Bor-BETA-Zeolithen

5 Beschreibung

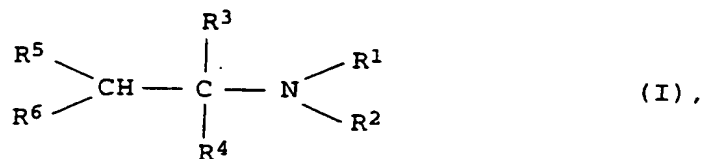
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Umsetzung von Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen mit Olefinen bei erhöhten Temperaturen und Drücken in Gegenwart von Bor-BETA-Zeolithen.

Aus CA-A-2 092 964 ist ein Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Olefinen bekannt, bei dem Aluminium-BETA-Zeolithe, die als kristalline Aluminosilikate bestimmter Zusammensetzung mit einer Porengröße von mehr als 5 Å definiert sind, eingesetzt werden.

Diese Katalysatoren lassen bezüglich Ausbeute oder Raum-Zeit-Ausbeute oder rasche Desaktivierung zu wünschen übrig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuhelpfen.

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von Aminen der allgemeinen Formel I

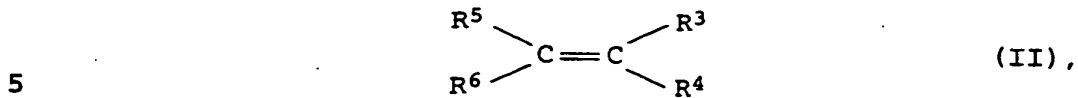


in der

- $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₂- bis C₂₀-Alkynyl, C₃- bis C₂₀-Cycloalkyl, C₄- bis C₂₀-Alkyl-cycloalkyl, C₄- bis C₂₀-Cycloalkyl-alkyl, Aryl, C₇- bis C₂₀-Alkylaryl oder C₇- bis C₂₀-Aralkyl,
- R^1 und R^2 gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte C₃- bis C₉-Alkylendikette und
- R^3 oder R^5 C₂₁- bis C₂₀₀-Alkyl, C₂₁- bis C₂₀₀-Alkenyl oder gemeinsam eine C₂- bis C₁₂-Alkylendikette

2

bedeuten, durch Umsetzung von Olefinen der allgemeinen Formel II



in der R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die oben genannten Bedeutungen haben, mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen der allgemeinen Formel III

10



15 in der R¹ und R² die oben genannten Bedeutungen haben, bei Temperaturen von 200 bis 350°C und Drücken von 100 bis 300 bar in Gegenwart eines zeolithischen Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als zeolithischen Katalysator Bor-BETA-Zeolithe einsetzt.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann wie folgt durchgeführt werden:

Das Olefin II und Ammoniak oder das primäre oder sekundären Amin
25 III kann bei Temperaturen von 200 bis 350°C, bevorzugt 220 bis 330°C, besonders bevorzugt 230 bis 320°C und Drücken von 100 bis 300 bar, bevorzugt 120 bis 300 bar, besonders bevorzugt 140 bis 290 bar in Gegenwart eines Bor-BETA-Zeoliths als Katalysator z.B. in einem Druck-Reaktor umgesetzt werden, und bevorzugt das
30 erhaltene Amin abtrennt und die nichtumgesetzten Einsatzstoffe zurückführt werden.

Das vorliegende Verfahren zeichnet sich durch eine sehr gute Ausbeute bei hoher Selektivität und bei hoher Raum-Zeit-Ausbeute
35 aus. Zudem ist die Desaktivierung der Katalysator zurückgedrängt worden.

Die Bor-BETA-Zeolithe zeichnen sich, speziell für diesen Typ der Reaktion (Direktaminierung von Olefinen), durch eine besonders
40 günstige Anordnung der aciden Zentren in Verbindung mit der charakteristischen Größe des Mikroporensystems aus. Dies bewirkt eine hohe Aktivität und eine hohe Standzeit. Die vielfach beim Einsatz von Al-Zeolithen gefundenen Desaktivierungen der Katalysatoren werden der hohen Acidität der Al-Zeolithe zugeschrieben.
45 Bor-Zeolithe haben bei gleicher Anzahl der aciden Zentren eine in der Stärke deutlich geringere Acidität. Durch die Verwendung

3

von Bor-BETA-Zeolith lassen sich somit die Vorzüge des Beta-Zeolith-Porengefüges mit der erwünschten Acidität verknüpfen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß
5 bereits mit niedrigem Ammoniak- bzw. Amin- Überschuß eine hohe Selektivität an gewünschtem Reaktionsprodukt erzielt und die Dimerisierung und/oder Oligomerisierung des eingesetzten Olefins vermieden wird.

- 10 Eine Ausführungsform dieses Verfahrens besteht darin, daß man Ammoniak und/oder Amine III zusammen mit dem Olefin II im molaren Verhältnis von 1:1 bis 5:1 gemischt einem Festbettreaktor zuführt und bei einem Druck von 100 bis 300 bar und einer Temperatur von 200 bis 350°C in der Gasphase oder im überkritischen
15 Zustand umsetzt.

Aus dem Reaktionsaustrag kann das gewünschte Produkt mit Hilfe bekannter Methoden, beispielsweise Destillation oder Extraktion, erhalten und nötigenfalls mittels weiterer Trennoperationen auf
20 die gewünschte Reinheit gebracht werden. Die nichtumgesetzten Eingangsstoffe werden in der Regel bevorzugt in den Reaktor zurückgeführt.

Man kann einfach oder mehrfach ungesättigte Olefine II, insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen bzw. deren Mischungen und Polyolefine als Ausgangsstoffe verwenden. Wegen der geringer ausgeprägten Polymerisationsneigung eignen sich Monoolefine besser als Di- und Polyolefine, doch können diese mit Hilfe höherer Ammoniak- bzw. Aminüberschüsse ebenso selektiv umgesetzt werden.
30 Die Lage des Gleichgewichts und damit der Umsatz zum gewünschten Amin ist sehr stark vom gewählten Reaktionsdruck abhängig. Hoher Druck begünstigt das Additionsprodukt, doch stellt im allgemeinen aus technischen und wirtschaftlichen Gründen der Druckbereich bis 300 bar das Optimum dar. Die Selektivität der Reaktion
35 wird - neben Größen wie Ammoniak-/Amin-Überschuß und Katalysator - in hohem Maß durch die Temperatur beeinflusst. Zwar nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Additionsreaktion mit steigender Temperatur stark zu, doch werden konkurrierende Crack- und Rekombinationsreaktionen des Olefins gleichzeitig gefördert. Zudem
40 ist eine Temperaturerhöhung aus thermodynamischer Sicht nicht vorteilhaft. Die Lage des Temperaturoptimums bezüglich Umsatz und Selektivität ist von der Konstitution des Olefins, des eingesetzten Amins und des Katalysators abhängig und liegt meist im Bereich von 200 bis 350°C.

4

Als Katalysatoren für die Aminierung von Olefinen eignen sich Bor-BETA-Zeolithe, die z.B. nach Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (1993), 14(2), 159 bis 163 oder Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (1989), 10(7), 677 bis 682 oder WO-A-92/20446 hergestellt werden 5 können.

Die Bor-BETA-Zeolithe, die bevorzugt in der H-Form eingesetzt werden, können als solche, oder aber auch mit einem Bindemittel im Verhältnis 98:2 bis 40:60 Gew.-%, zu Strängen oder Tabletten 10 verformt werden. Als Bindemittel eignen sich verschiedene Aluminiumoxide, bevorzugt Boehmit, amorphe Aluminosilikate mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 25:75 bis 95:5, Siliciumdioxid, bevorzugt hochdisperses SiO_2 , Gemische aus hochdisperssem SiO_2 und hochdisperssem Al_2O_3 , hochdisperses TiO_2 sowie Tone. Nach der Ver- 15 formung werden die Extrudate oder Preßlinge zweckmäßig bei $110^\circ\text{C}/16$ h getrocknet und bei 200 bis $500^\circ\text{C}/2$ bis 16 h calciniert, wobei die Calcinierung auch direkt im Aminierungsreaktor erfolgen kann.

20 Zur Erhöhung der Selektivität, der Standzeit und der Anzahl der möglichen Regenerierungen kann man verschiedene Modifizierungen an zeolithischen Katalysatoren vornehmen.

Eine Modifizierung der Katalysatoren besteht darin, daß man die 25 unverformten oder die verformten Zeolithe mit Alkalimetallen wie Na und K, Erdalkalimetallen wie Ca, Mg, Erdmetallen wie Tl, Übergangsmetallen wie z.B. Mn, Fe, Mo, Cu, Zn, Cr, Edelmetallen und/oder seltenen Erdmetallen wie z.B. La, Ce oder Y ionenaustauschen bzw. dotieren kann.

30

Eine vorteilhafte Ausführungsform besteht darin, daß man die verformten Bor-BETA-Zeolithe in einem Strömungsrohr vorlegt und bei 20 bis 100°C , z.B. ein Halogenid, Acetat, Oxalat, Citrat oder Nitrat der oben beschriebenen Metalle in gelöster Form dar- 35 überleitet. Ein derartiger Ionenaustausch kann z.B. an der Wasserstoff-, Ammonium- und Alkaliform der Zeolithe vorgenommen werden.

Eine andere Möglichkeit der Metallaufbringung auf die Zeolithe 40 besteht darin, daß man das zeolithische Material, z.B. mit einem Halogenid, Acetat, Oxalat, Citrat, Nitrat oder Oxid der oben beschriebenen Metalle in wäßriger oder alkoholischer Lösung imprägniert.

5

Sowohl an einen Ionenaustausch als auch an eine Imprägnierung kann man eine Trocknung, wahlweise eine abermalige Calcination anschließen. Bei metallocdotierten Zeolithen kann eine Nachbehandlung mit Wasserstoff und/oder mit Wasserdampf günstig sein.

5

- Eine weitere Möglichkeit der Modifizierung besteht darin, daß man das zeolithische Material - verformt oder unverformt - einer Behandlung mit Säuren, wie Salzsäure (HCl), Flußsäure (HF), Oxalsäure (H₂C₂O₄), Schwefelsäure (H₂SO₄), Phosphorsäure (H₃PO₄) 10 oder deren Gemischen unterwirft.

- Eine besondere Ausführungsform besteht darin, daß man das zeolithische Pulver vor seiner Verformung mit einer der genannten Säuren 0,001 n bis 2 n, bevorzugt 0,05 bis 0,5 n 1 bis 100 15 Stunden unter Rückfluß behandelt. Nach Abfiltrieren und Auswaschen wird in der Regel bei 100 bis 160°C getrocknet und bei 200 bis 600°C calciniert. Eine weitere besondere Ausführungsform liegt in einer Säure-Behandlung der Zeolithe nach ihrer Verformung mit Bindemittel. Hierbei wird der Zeolith in der Regel 1 20 bis 3 Stunden zwischen 60 und 80°C mit einer 3 bis 25%igen, insbesondere mit einer 12 bis 20%igen Säure behandelt, anschließend ausgewaschen, bei 100 bis 160°C getrocknet und bei 200 bis 600°C calciniert.
- 25 Eine andere Möglichkeit der Modifizierung ist gegeben durch einen Austausch mit Ammonsalzen, z.B. mit NH₄Cl oder mit Mono-, Di- oder Polyaminen. Hierbei wird der mit Bindemittel verformte Zeolith in der Regel bei 60 bis 80°C mit 10 bis 25%iger, bevorzugt 20%iger NH₄Cl-Lösung 2 h kontinuierlich in gewichtsmäßiger 30 Zeolith/Ammonchlorid-Lösung von 1:15 ausgetauscht und danach bei 100 bis 120°C getrocknet.

- Eine weitere Modifikation, die an den erfindungsgemäßen Bor-Beta-Zeolithen vorgenommen werden kann, ist eine Deborierung, bei 35 der ein Teil der Boratome durch Silicium ersetzt wird oder die Zeolithe durch beispielsweise hydrothermale Behandlung in ihrem Borgehalt abgereichert werden. An eine hydrothermale Deborierung schließt sich vorteilhafterweise eine Extraktion mit Säuren oder Komplexbildnern an, um gebildetes Nichtgitterbor zu entfernen.
- 40 Der Ersatz von Bor durch Silicium kann beispielsweise mit Hilfe von (NH₄)₂SiF₆ oder SiCl₄ erfolgen.

Aus der US-A-4 701 313 ist der Austausch von Bor durch Silicium in Bor-BETA-Zeolithen mit SiCl₄ bekannt.

6

Die Katalysatoren kann man als Stränge mit Durchmesser von z.B. 1 bis 4 mm oder als Tabletten mit z.B. 3 bis 5 mm Durchmesser für die Aminierung der Olefine einsetzen.

- 5 Aus dem beispielsweise zu Strängen verformten Katalysator kann man durch Mahlen und Sieben ein Wirbelgut in der Größe von 0,1 bis 0,8 mm erhalten.

Die Substituenten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 in den Verbindungen
10 I, II und III haben folgende Bedeutungen:

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$

- Wasserstoff,
- C_1 - bis C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_{12} -Alkyl, besonders
15 bevorzugt C_1 - bis C_8 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl und iso-Octyl,
- C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, bevorzugt C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, besonders
20 bevorzugt C_2 - bis C_8 -Alkenyl wie Vinyl und Allyl,
- C_2 - bis C_{20} -Alkinyl, bevorzugt C_2 - bis C_{12} -Alkinyl, besonders bevorzugt C_2 - bis C_8 -Alkinyl wie C_2H und Propargyl,
- C_3 - bis C_{20} -Cycloalkyl, bevorzugt C_3 - bis C_{12} -Cycloalkyl, besonders bevorzugt C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl wie Cyclopentyl,
25 Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl,
- C_4 - bis C_{20} -Alkyl-cycloalkyl, bevorzugt C_4 - bis C_{12} -Alkyl-cycloalkyl, besonders bevorzugt C_5 - bis C_{10} -Alkyl-cycloalkyl wie 2-Methylcyclopentyl und 4-Methylcyclohexyl,
- C_4 - bis C_{20} -Cycloalkyl-alkyl, bevorzugt C_4 - bis C_{12} -Cyclo-
30 alkyl-alkyl, besonders bevorzugt C_5 - bis C_{10} -Cycloalkyl-alkyl wie Cyclopentyl-methyl und Cyclohexyl-methyl,
- Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, bevorzugt Phenyl,
- C_7 - bis C_{20} -Alkylaryl, bevorzugt C_7 - bis C_{16} -Alkylaryl,
35 bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Alkylphenyl wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl und 4-Ethylphenyl,
- C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{16} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenalkyl wie Phenylmethyl, 1-Phenylethyl und
40 2-Phenylethyl,

R^1 und R^2

- gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte C_3 - bis
45 C_9 -Alkylendikette, bevorzugt $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_7-$ und $-CH=CH-CH=CH-$,

R^3 oder R^5

- C_{21} - bis C_{200} -Alkyl, bevorzugt C_{40} - bis C_{200} -Alkyl wie Polybutyl, Polyisobutyl, Polypropyl, Polyisopropyl und Polyethyl, besonders bevorzugt Polybutyl und Polyisobutyl,
- 5 - C_{21} - bis C_{200} -Alkenyl, bevorzugt C_{40} - bis C_{200} -Alkenyl, besonders bevorzugt C_{70} - bis C_{170} -Alkenyl,

 R^3 und R^5

- gemeinsam eine C_2 - bis C_{12} -Alkylendikette, bevorzugt eine C_3 - bis C_8 -Alkylendikette, besonders bevorzugt $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$ und $-(CH_2)_7-$, insbesondere $-(CH_2)_3-$ und $-(CH_2)_4-$.

Beispiele

15

Katalysatorsynthese

- 60 g Borsäure (H_3BO_3) wurden in einer Lösung aus 206 g dest. Wasser und 344 g 40 %iger Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung gelöst und in einen Autoklaven überführt. Nach Zugabe von 550 g Ludox® AS 40 (42 % SiO_2 , Du Pont) wurde dieser verschlossen und 216 h bei 150°C kristallisiert. Der gebildete Bor-Beta-Zeolith wurde abfiltriert, mit dest. Wasser neutral gewaschen, 24 h bei 120°C getrocknet und 5 h bei 500°C calciniert.

25

Beispiele Katalysatorverstrangung

Katalysator A

- 30 100g Bor-Beta-Zeolith ($SiO_2/B_2O_3 = 20$) wurden mit 23,8 g Ludox® (42 % SiO_2 , Du Pont) und 5 g Stärke versetzt. Im Knetter wurde die Mischung kompaktiert und unter vorsichtigem Wasserzusatz (64 ml) verknetet. Die Knetzeit betrug 60 min. In einer Strangpresse wurden mit einem Preßdruck von 90 bar 2mm Stränge erzeugt, bei 110°C 60 h getrocknet und anschließend 16 h bei 500°C kalziniert.

Katalysator B

- 40 60g Bor-Beta-Zeolith ($SiO_2/B_2O_3 = 20$) wurden mit 40g Boehmit und 2g Ameisensäure versetzt. Im Knetter wurde die Mischung kompaktiert und unter vorsichtigem Wasserzusatz (57 ml) verknetet. Die Knetzeit betrug 60 min. In einer Strangpresse wurden mit einem Preßdruck von 100 bar 2mm Stränge erzeugt, bei 110°C 16 h getrocknet und anschließend 16 h bei 500°C kalziniert.

Katalysator C

Katalysator C wurde analog Katalysator A hergestellt, jedoch mit einem Bor-Beta-Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 19.

Katalysator D

Katalysator D wurde analog Katalysator B hergestellt, jedoch mit einem Bor-Beta-Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 19.

Katalysator E

Katalysator E wurde analog Katalysator D hergestellt, jedoch mit nur 20 g Boehmit.

Katalysator F

Katalysator F wurde analog Katalysator B hergestellt, jedoch mit einem Bor-Beta-Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 19.

Katalysator G

Katalysator G wurde analog Katalysator A hergestellt, jedoch mit einem Bor-Beta-Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 23.

Katalysator H

Katalysator H wurde analog Katalysator B hergestellt, jedoch mit einem Bor-Beta-Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 23.

Aminierungsbeispiele

In einen 0,3 l-Rührautoklaven wurden jeweils 10 g der oben beschriebenen Katalysatoren gegeben und nach dem Verschließen die Olefine und Ammoniak bzw. Amine aufgedrückt. Die Menge an Einsatzprodukt wurde entweder so bemessen, daß bei der gewählten Reaktionstemperatur der gewünschte Druck als Eigendruck der Reaktionspartner erreicht wurde oder es wurde noch zusätzlich Stickstoff aufgepreßt. Das molare Verhältnis von Ammoniak/Amin zu Olefin wurde von 1:1 bis 5:1 variiert, die Reaktionsdauer auf 16 h festgelegt.

Der Austrag wurde getrennt nach Flüssig- und Gasphase gaschromatographisch untersucht. Die in den Tabellen aufgeführten Umsätze beziehen sich immer auf das Olefin; die angegebenen Selektivitäten beziehen sich auf die Hauptprodukte: Cyclohexylamin aus

Cyclohexen, Cyclopentylamin aus Cyclopenten, tert.-Butylamin aus Isobuten.

Wahlweise wurden die Versuche in einem Rohrreaktor (6 mm Innendurchmesser) unter isothermen Bedingungen bei 260 bis 300°C und einem Druck von 280 bar mit einem Gemisch aus Isobuten und Ammoniak im molaren Verhältnis von 1:1,5 durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden im Gaschromatographen analysiert.

10 Die Ergebnisse mit den verschiedenen Katalysatoren sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt.

Tabelle 1: tert.-Butylamin ($\text{NH}_3 : \text{C}_4\text{H}_8 = 1,5$)

15	Katalysator	Anteil Verstrangungshilfsmittel		Druck [bar]	Temperatur [°C]	tert.-Butyl-Ausbeute [Gew.-%]				Litergewicht [kg/l]
		Al_2O_3 [%]	SiO_2 [%]			WHSV 0,5 g/g·h	WHSV 0,7 g/g·h	WHSV 1,5 g/g·h	WHSV 3 g/g·h	
20	A		9	280	270		22,67	21,44	18,33	0,50
	B	40		280	260		22,95			0,61
	B	40		280	270		21,66	20,52	17,71	0,61
	B	40		280	280			18,12	16,83	0,61
25	B	40		280	300				12,80	0,61
	A		9	280	280		18,83	18,78	17,98	0,50
	A		9	280	300				12,28	0,50
	A		9	280	260	25,86	24,04	20,35	16,34	0,50
30	C		9	280	270		21,63	21,27	20,87	0,45
	D	40		280	270		22,80	20,34	18,21	0,52
	E	20		280	270		22,00	20,95	18,20	0,43
	F	40		280	270		22,24	21,08	18,78	0,54
35	G		9	280	270		21,30	20,45	18,55	0,48
	H	40		280	270		20,93	20,51	18,44	0,57

Tabelle 2: Cyclopentylamin ($\text{NH}_3 : \text{C}_5\text{H}_8 = 3$)

40	Katalysator	Druck	Temperatur	Cyclohexylamin
		[bar]	[°C]	[Mol-%]
45	B-Beta, $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=20$	425	300	7,6

10

Tabelle 3: Cyclohexylamin (NH_3 : C_6H_{10} = 3)

5	Katalysator	Druck	Temperatur	Cyclohexyl- amin
		[bar]	[°C]	[Mol-%]
	B-Beta, $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=20$	380	300	7,1

- 10 Der Katalysator F wurde darüber hinaus noch in einem kontinuierlichen Versuch auf Standzeit untersucht. 50 g Katalysator F wurden in einen Rohrreaktor (15 mm Innendurchmesser) mit eingebauter Thermohülse zur Messung der Innentemperatur eingebaut, wobei oberhalb und unterhalb der Katalysatorschüttung (72 cm Höhe) jeweils Steatit als Inertmaterial eingefüllt wurde. Die Heizung des Reaktors und die Vorheizung des Eduktgemisches erfolgte jeweils über Ölbäder, der Reaktorzulauf erfolgte von oben und das Produktgemisch wurde zweistufig entspannt (280 bar → 20 bar → 1 bar). Bei 275°C und 280 bar, einer WHSV von 3 g/g.h, einem NH_3 -zu-Isobutenverhältnis von 1,5:1 wurde über einen Zeitraum von 1100 h eine konstante TBA-Ausbeute von 17,3 Gew.-% erhalten, ohne daß eine beginnende Desaktivierung zu beobachten gewesen wäre.

25

30

35

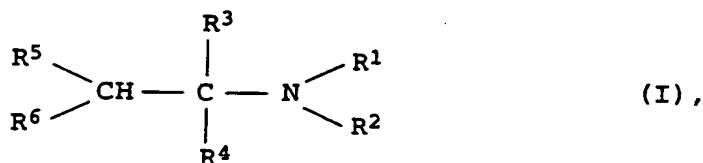
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aminen der allgemeinen
 5 Formel I

10



in der

- 15 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_2 - bis C_{20} -Alkynyl, C_3 - bis C_{20} -Cycloalkyl, C_4 - bis C_{20} -Alkyl-cyclo-
 20 alkyl, C_4 - bis C_{20} -Cycloalkyl-alkyl, Aryl, C_7 - bis C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - bis C_{20} -Aralkyl,

R^1 und R^2 gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte C_3 - bis C_9 -Alkylendikette und

- 25 R^3 oder R^5 C_{21} - bis C_{200} -Alkyl, C_{21} - bis C_{200} -Alkenyl oder gemeinsam eine C_2 - bis C_{12} -Alkylendi-
 kette

- 30 bedeuten, durch Umsetzung von Olefinen der allgemeinen Formel II

35



in der R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die oben genannten Bedeutungen haben, mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen der allgemeinen Formel III

40



45

12

in der R¹ und R² die oben genannten Bedeutungen haben, bei Temperaturen von 200 bis 350°C und Drücken von 100 bis 300 bar in Gegenwart eines zeolithischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als zeolithischen Katalysator Bor-BETA-Zeolithe einsetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von Aminen I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Bor-BETA-Zeolithe in der H-Form einsetzt.
3. Verfahren zur Herstellung von Aminen I nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das gebildete Amin I abtrennt und die nichtumgesetzten Einsatzstoffe II und III zurückführt.
4. Verfahren zur Herstellung von Aminen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin II Isobuten, Diisobuten, Cyclopenten, Cyclohexen oder Polyisobuten einsetzt.
5. Verfahren zur Herstellung von Aminen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als zeolithischen Katalysatoren Bor-BETA-Zeolithe, die mit einer Säure, insbesondere aus der Gruppe Salzsäure, Flußsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure, behandelt sind, einsetzt.
6. Verfahren zur Herstellung von Aminen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als zeolithische Katalysatoren Bor-BETA-Zeolithe, die mit einem oder mehreren Übergangsmetallen dotiert sind, einsetzt.
7. Verfahren zur Herstellung von Aminen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als zeolithische Katalysatoren Bor-BETA-Zeolithe, die mit einem oder mehreren Elementen der Seltenen Erden dotiert sind, einsetzt.
8. Verfahren zur Herstellung von Aminen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als zeolithische Katalysatoren Bor-BETA-Zeolithe, die mit einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetalle dotiert sind, einsetzt.
9. Verfahren zur Herstellung von Aminen nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als zeolithische Katalysatoren Bor-BETA-Zeolithe in der Ammoniumform einsetzt.

13

10. Verfahren zur Herstellung von Aminen nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als zeolithische Katalysatoren Bor-BETA-Zeolithe einsetzt, die mit einem Bindemittel verformt und bei Temperaturen von 200 bis 600°C calciniert sind.

5

11. Verfahren zur Herstellung von Aminen nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als zeolithische Katalysatoren Bor-Beta-Zeolithe einsetzt, die nach ihrer Synthese in ihrem Borgehalt abgereichert wurden.

10

15

20

25

30

35

40

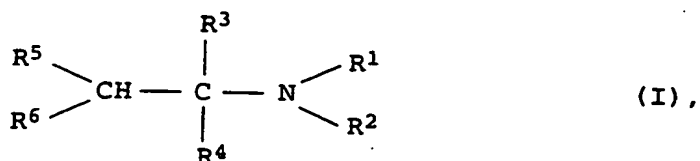
45

Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Olefinen an Bor-BETA-Zeolithen

5 Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Aminen der allgemeinen Formel I

10



15 in der

20 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_2 - bis C_{20} -Alkynyl, C_3 - bis C_{20} -Cycloalkyl, C_4 - bis C_{20} -Alkyl-cycloalkyl, C_4 - bis C_{20} -Cycloalkyl-alkyl, Aryl, C_7 - bis C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - bis C_{20} -Aralkyl,

25 R^1 und R^2 gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte C_3 - bis C_9 -Alkylendikette und

R^3 oder R^5 C_{21} - bis C_{200} -Alkyl, C_{21} - bis C_{200} -Alkenyl oder gemeinsam eine C_2 - bis C_{12} -Alkylendikette

30 bedeuten, durch Umsetzung von Olefinen der allgemeinen Formel II

30



35 in der $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ und R^6 die oben genannten Bedeutungen haben, mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen der allgemeinen Formel III

40



in der R^1 und R^2 die oben genannten Bedeutungen haben, bei Temperaturen von 200 bis 350°C und Drücken von 100 bis 300 bar
45 in Gegenwart eines zeolithischen Katalysators, indem man als zeolithischen Katalysator Bor-BETA-Zeolithe einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PC 1/EP 96/03634

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07C209/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,4 701 313 (CHANG ET AL.) 20 October 1987 cited in the application see column 5, line 28 - line 53 see column 6; example 1 see claim 1 ---	1
Y	WO,A,92 20446 (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 26 November 1992 cited in the application see page 1, line 13 - line 20 see page 3, line 25 - line 34 see claim 1 ---	1
P,Y	EP,A,0 721 934 (BASF AG) 17 July 1996 see page 3, line 53 - line 58 see claim 1 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 1996

Date of mailing of the international search report

29. 11. 96

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Klag, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL 1/EP 96/03634

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP,A,0 133 938 (BASF AG) 13 March 1985 see claim 1</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC1/EP 96/03634

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4701313	20-10-87	US-A- 4788378 US-A- 4788370 US-A- 4784749	29-11-88 29-11-88 15-11-88
-----	-----	-----	-----
WO-A-9220446	26-11-92	US-A- 5187132 AU-B- 656400 AU-A- 2149592 EP-A- 0599852 JP-T- 6507877	16-02-93 02-02-95 30-12-92 08-06-94 08-09-94
-----	-----	-----	-----
EP-A-0721934	17-07-96	DE-A- 19500839	18-07-96
-----	-----	-----	-----
EP-A-0133938	13-03-85	DE-A- 3327000 CA-A- 1216596 JP-A- 60084246 US-A- 4929759	07-02-85 13-01-87 13-05-85 29-05-90
-----	-----	-----	-----

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C209/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US,A,4 701 313 (CHANG ET AL.) 20.Oktober 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 5, Zeile 28 - Zeile 53 siehe Spalte 6; Beispiel 1 siehe Anspruch 1 ---	1
Y	WO,A,92 20446 (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 26.November 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 13 - Zeile 20 siehe Seite 3, Zeile 25 - Zeile 34 siehe Anspruch 1 ---	1
P,Y	EP,A,0 721 934 (BASF AG) 17.Juli 1996 siehe Seite 3, Zeile 53 - Zeile 58 siehe Anspruch 1 ---	1
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25.November 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29.11.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klag, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 133 938 (BASF AG) 13.März 1985 siehe Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 96/03634

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4701313	20-10-87	US-A- 4788378 US-A- 4788370 US-A- 4784749	29-11-88 29-11-88 15-11-88
WO-A-9220446	26-11-92	US-A- 5187132 AU-B- 656400 AU-A- 2149592 EP-A- 0599852 JP-T- 6507877	16-02-93 02-02-95 30-12-92 08-06-94 08-09-94
EP-A-0721934	17-07-96	DE-A- 19500839	18-07-96
EP-A-0133938	13-03-85	DE-A- 3327000 CA-A- 1216596 JP-A- 60084246 US-A- 4929759	07-02-85 13-01-87 13-05-85 29-05-90